Krótki opis badań otrzymywania wysokoprocentowych koncentratów lantanowcowych

W technologii otrzymywania wysokoprocentowych koncentratów lantanowcowych można wyodrębnić czterry zasadnicze etapy:

1. Trawienie
2. Ługowanie
3. Wytrącanie podwójnych siarczanów
4. Konstyfikacja siarczanów na wodorotlenki.

Najbardziej odpowiedzalną operacją przerobu surowców lantanowcowych decydującą końcowej wydajności jest trawienie surowca. W pracach technologicznych wykonanych na tym etapie przez Zakład IV - IBJ w 1972r. przebadano następujące czynniki trawiące: H_2SO_4, HNO_3, HCl i NaOH. Uzyskane wyniki przedstawione w tabeli 1.

Tabela nr 1.

Czynnik trawiący	Stopień wydobycia	Stosowane warunki
H_2SO_4	84,50 - 90,7	10 g naważki + 5 ml stęż. H_2SO_4
HCl	60,0 - 87,3	10 g naważki + 3 x 20 ml HCl
HNO_3	58,0 - 85,0	10 g naważki + 3 x 20 ml HNO_3
NaOH	48,0	10 g naważki + 50 ml 45% NaOH

Przebadano również wpływ ileści H_2SO_4 na stopień wydobycia lantanowców, który przedstawia tabela nr 2.

Tabela nr 2.

Ilość H_2SO_4/ml	Cst : C	Stopień wydobycia
2,5	1 : 0,5	82,1
5,0	1 : 1,0	81,7
10,0	1 : 2,0	97,9

Prace te były kontynuowane również przez Zakład IV - IBJ w roku 1973 i dotyczyły trawienia rudy samym kwasem siarkowym. Badania nad trawieniem prowadzono w trzech etapach, a mianowicie:

a/ do temperatury - 40°C /proces zobojętniania/

b/ do temperatury - 140°C /proces trawienia/

c/ do temperatury - 240°C /z odpędzeniem SO_3 proces trawienia/

W zasadzie każde wykonane doświadczenie przez IBJ obejmowało pierwsze dwa etapy, tj. zobojętnianie i trawienie a łączny czas na tych operacjach wynosił 3 - 8 godzin. Uzyskane wyniki w roku 1973 przez IBJ przedstawia tabela nr 3.

Tabela nr 3. Wydajność wytrawienia Ln_2O_3

Nr deśw.	Masa rudy g	Ilość H_2SO_4 g	Temp. traw. °C	Czas traw. h	Wyd. wytraw. Ln_2O_3 %
I	500	500	240	7,0	99,0
II	500	500	240	5,5	99,0
III	500	500	140	3,5	88,2
IV	500	350	140	3,0	77,4
V	500	500	140	23,0	88,5
VI	1000	1000	140	8,0	93,5

W roku 1973 zostały wykonane prace w tym zakresie przez Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. Wyniki tych prac przedstawia tabela nr 4.

Tabela nr 4.

Próba	% wyługowania R_2O_3	Uwagi
1	2	3
P - 03	89,4	Stęż. H_2SO_4 - 4,5 godz. 240°C
P - 04	71,8	Stęż. HCl - do sucha

c.d. tabeli nr 4.

1	2	3
P - 09	75,1	60% H_2SO_4 - 5 godz. 115°C
P - 011	92,5	Stęż. H_2SO_4 - do sucha
P - 012	96,3	Stęż. H_2SO_4 - do sucha prażenie
P - 013	76,4	55% H_2SO_4 - 5 godz. 115°C
P - 016	72,3	55% H_2SO_4 - 4 godz. 115°C ług. dwu-
P - 017	8,2	55% H_2SO_4 - 4 godz. 115°C stopn.
P - 022	74,3	55% H_2SO_4 - 5 godz. 115°C

Wyników uzyskanych nad trawieniem rudy kwasem siarkowym przez IBJ i I - 5 nie należy porównywać ze sobą z następujących względów:

1. próby zostały przeprowadzone prawdopodobnie na różnych próbach rudy,
2. zastosowano różne stężenia kwasu siarkowego,
3. różny czas trawienia,
4. próby nad trawieniem wykonywano w odmiennych aparatach.

Spowodowało to, konieczność rozpoczęcia w 1976 roku wstępnych badań na terenie Z.D. "HYDRO - MECH" w Kowarach zarówno nad trawieniem rudy kwasem siarkowym jak i pozostałymi etapami badanej technologii. Z jednej strony chodziło o sprawdzenie na jednorodnym surowcu parametrów badań laboratoryjnych IBJ i I - 5, z drugiej zaś poczynanie obserwacji i zdobycia doświadczeń w zakresie przerobu na wysokoprocentowe koncentraty lantanowcowe, o zdobycie doświadczeń analitycznych i sprawdzenie przydatności metod analitycznych do surowców, półproduktów i produktów.

Przy sprawdzaniu parametrów badań laboratoryjnych IBJ nad ługowaniem rud stężonym kwasem siarkowym w pełni nie potwierdziły się, uwaga odnośnie pękania ziarn rudy pod wpływem działania H_2SO_4. Uzyskane wyniki w uzyskach ługowania w zakresie temperatur do 140°C nie różniły się, zaś prób w temperaturach wyższych ze względów technicznych nie prowadzono.

Więcej uwagi poświęcono parametrom badań laboratoryjnych I - 5 ze względu na niskie stężenie kwasu siarkowego w czynniku trawiącym i niższą temperaturę.

W pierwszym rzędzie sprawdzono zależność stopnia wytrawienia R_2O_3 od stężenia kwasu siarkowego.
Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 5.

Tabela nr 5.

Stężenie H_2SO_4 g/l	Wydajność wytrawienia %	Uwagi
484,51	58,80	Wydajność wyługowania
710,30	76,64	wyliczono wychodząc
1032,53	71,50	z ciała stałego.
1390,00	77,80	

Po ustaleniu stężenia kwasu siarkowego w procesie trawienia, które jest zgodne z wynikami badań laboratoryjnych uzyskanych przez I - 5 przystąpiono do badań nad zależnością ilości wytrawionych R_2O_3 z rudy w czasie. Próby te przeprowadzano w temperaturach 100°C i stosunku Cst : C = 1 : 1,8 o stężeniu kwasu siarkowego w czynniku trawiącym około 55% H_2SO_4.
Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli nr 6.

Tabela nr 6.

Czas trawienia h	Stężenie H_2SO_4 g/l	Zaw. R_2O_3 %	Uwagi
0	762,05	19,91	
1	560,95	9,25	I stopień trawienia
2	500,98	7,45	
3	486,86	6,90	
4	480,98	6,00	
6	465,70	4,83	

c.d. tabeli nr 6.

1	2	3	4
6	-	19,16	
2	-	1,85	II stopień trawienia
4	-	0,96	
6	-	1,37	

Z przeprowadzonych badań wynika, że czas trawienia I stopnia powinien wynosić - 3 godziny ze względu na nieznaczny spadek stężenia kwasu siarkowego po tym czasie, zaś dość znaczny wyługowanie R_2O_3 dla II stopnia trawienia - 4 godziny.
W dalszych próbach nad ługowaniem łączny czas trawienia wynosi 7 godzin. Z reguły uzyskiwane uzysk wyługowania w dwóch stopniach trawienia powyżej 90%.

Zwrócono uwagę na element jednorodności przerabianej rudy pod względem uziarnienia. W trakcie badań nad trawieniem w wyżej wymienionych parametrach rudy o następującym składzie ziarnowym: 26,76% - $<$0,1 mm; 0,70% - $<$0,2 mm; 19,85% - $<$0,43 mm; 13,66% - - $<$0,75 mm i 39,03% - $<$1,2 mm uzyskano łączny stopień wytrawiemia - 69,09%. Dokonano próby ponownego zmielenia rudy do frakcji poniżej 0,1 mm. Próba trawienia rudy o tej ziarnistości w parametrach jak w poprzednim eksperymencie wykazała że zawartość R_2O_3 w odpadach spada poniżej granicy analitycznej oznaczalności R_2O_3 w ciele stałym.

W czasie prób strącania otrzymywano podwójne siarczany lantanowców o zawartości R_2O_3 od 39,09% do 47,07% R_2O_3. Wytrącanie prowadzono w ten sposób, że kwaśny roztwór siarczanów zobojętniano dodatkiem stałego Na_2CO_3 do pH = 1,8, następnie ogrzewano do temperatury 60°C i mieszano przez okres 30 minut. Zawiesinę poddawano filtracji. Zarówno osad jak i filtrat analizowano na zawartość R_2O_3. Przy ilościowym wydzielaniu podwójnych siarczanów Na $Ln/SO_4/_2 \cdot$ $\cdot$ Z H_2O zawartość R_2O_3 w roztworze kształtowała się poniżej 0,4g/l R_2O_3.

Kaustyfikację podwójnych siarczanów lantanowców prowadzono 30% roztworem NaOH utrzymując pulpę w stanie wrzenia przez okres 4 godzin. W procesie konwersji podwójnych siarczanów zawartość R_2O_3 w osadzie wzrasta do 70,12 - 77,88% R_2O_3. Zawartość R_2O_3 w filtracie wynosiła poniżej 0,04 g/l R_2O_3. Zawartość ceru w osadzie wodorotlenków ukształtowała się w granicach 26,50 - 28,85 % Ce.

Operacja wydzielania podwójnych siarczanów lantanowców jak i konwersja ich na wodorotlenki nie powinna nastręczać trudności przy realizacji na większą skalę sposobem okresowym jak i ciągłym. Dodatkowych badań wymaga proces trawienia ze względu:

1. na problem zagospodarowania kwasu w ługach potrawiennych,
2. na odzysku lantanowców, które przeszły do ługów potrawiennych,
3. na obniżenie zużycia kwasu siarkowego w procesie trawienia.

Przeprowadzone badania nie dały odpowiedzi na te pytania. Wydaje się, że niecelowym jest wyodrębnianie w procesie trawienia odrębnej operacji jak zobojętniania i że najwłaściwszym stosunkiem rudy : do kwasu jest 1 : 1.

Z wyżej przedstawionych względów, w chwili obecnej dyskusyjne jest przedstawianie szczegółowego programu badań, gdyż może nie oddać on w pełni faktycznego przebiegu opisanych etapów badanej technologii z powodu braku szeregu wskaźników i bilansu materiałowego.